

---

## Oxidación selectiva de glicerol en medio acuoso empleando catalizadores metálicos soportados sobre CeO<sub>2</sub>

**Bianchi G.S., Meyer C.I., Duarte, H.A. Marchi A.J., Regenhardt S.A.\***

*Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Colectora Ruta Nacional N° 168, Km. 0, 3000, Santa Fe, Argentina.\* silvina.regenhardt@gmail.com*

**Palabras Claves:** glicerol, ácido láctico, oxidación selectiva, Au/CeO<sub>2</sub>

---

### Resumen

Se investigó la oxidación acuosa de glicerol (GLY) empleando catalizadores de Cu(8%)/CeO<sub>2</sub>, Pd(2%)/CeO<sub>2</sub>, Au(2%)/CeO<sub>2</sub> y Au(2%)/TiO<sub>2</sub> a 100°C, 5 bar de presión de O<sub>2</sub> y diferentes concentraciones iniciales de GLY. Los catalizadores fueron preparados por el método de precipitación-deposición a pH controlado, y caracterizados por microscopía electrónica de transmisión y barrido de campo oscuro (HAADF-STEM) y por ionización de plasma acoplado inductivamente (ICP). Se observaron varios productos de oxidación del GLY siendo los más importantes el ácido láctico (LA) y el ácido glicérico (GLA). Los catalizadores Pd(2%)/CeO<sub>2</sub> y Au(2%)/CeO<sub>2</sub> resultaron más activos que Cu(8%)/CeO<sub>2</sub> y Au(2%)/TiO<sub>2</sub> en las condiciones de reacción usadas en este trabajo. El catalizador Pd(2%)/CeO<sub>2</sub> mostró una alta selectividad inicial hacia LA pero disminuye rápidamente al aumentar la conversión de GLY, siendo este efecto asignado a una probable oxidación superficial del Pd. En cambio, el Au(2%)/CeO<sub>2</sub> resultó inicialmente menos selectivo hacia LA, pero con el avance de la reacción la selectividad a este producto fue aumentando. En ambos catalizadores, se observó que la selectividad hacia LA fue mayor cuando la concentración inicial de GLY fue más alta. Además, los rendimientos en el producto deseado, LA, fueron mayores con Au(2%)/CeO<sub>2</sub> que con Pd(2%)/CeO<sub>2</sub>.

---

### Abstract

The aqueous phase oxidation of glycerol (GLY) was investigated using Cu(8%)/CeO<sub>2</sub>, Pd(2%)/CeO<sub>2</sub>, Au (2%)/CeO<sub>2</sub> and Au(2%)/TiO<sub>2</sub> catalysts, at 100°C, 5 bar O<sub>2</sub> pressure and different GLY initial concentrations. The catalysts were prepared by the precipitation-deposition method at controlled pH, and characterized by scanning transmission electron microscopy and dark field scanning (HAADF-STEM) and inductively coupled plasma ionization (ICP). Several GLY oxidation products were observed, being the most important lactic acid (LA) and glyceric acid (GLA). The catalysts Pd(2%)/CeO<sub>2</sub> and Au(2%)/CeO<sub>2</sub> were more active than Cu(8%)/CeO<sub>2</sub> and Au(2%)/TiO<sub>2</sub> under the reaction conditions used in this work. The Pd(2%)/CeO<sub>2</sub> catalyst showed a high initial selectivity towards LA but decreases rapidly with increasing GLY conversion. This was assigned to a probable surface oxidation of the Pd particles. On the other hand, Au(2%)/CeO<sub>2</sub> was initially less selective towards LA, but as the reaction progressed, the selectivity to this product increased. In both catalysts, it was observed that the selectivity towards LA was higher when the initial concentration of GLY was higher. Besides, the yields in the desired product, LA, were higher with the Au(2%)/CeO<sub>2</sub> than with Pd(2%)/CeO<sub>2</sub>.

---

## Introducción

A nivel global, el concepto de bioeconomía está adquiriendo vital importancia como respuesta a las crecientes demandas poblacionales y la permanente búsqueda de reducir el consumo de recursos fósiles para evitar las problemáticas derivadas del cambio climático. Esta situación conlleva a cambios en los patrones productivos, al uso más eficiente de los recursos naturales y a mayores exigencias científico-tecnológicas de los procesos productivos. Un claro ejemplo de esto son los biopolímeros, compuestos basados en recursos renovables que se utilizan para el reemplazo de los tradicionales polímeros de origen petroquímico. Algunos de los puntos más relevantes en el desarrollo de biopolímeros son los altos costos de producción, la disponibilidad de la materia prima y el proceso de reciclado [1]. Así mismo, nuevas materias primas pueden dar origen a nuevos bioplásticos con propiedades específicas, siendo la disponibilidad y costos de las mismas los factores críticos a tener en cuenta para su utilización práctica [2]. El poliacidoláctico (PLA) es un biopolímero que presenta características similares a los plásticos convencionales derivados del petróleo, como el polietileno y el propileno. Sus principales ventajas son alta rigidez, transparencia, termoplaticidad y alta eficiencia de producción en comparación con otros bioplásticos [3].

Actualmente, la ruta convencional de síntesis de PLA consiste en la biosíntesis inicial de ácido láctico (LA) mediante procesos biotecnológicos y su posterior polimerización. Una vía alternativa de síntesis de LA es mediante la oxidación selectiva de glicerol (GLY), por ejemplo, como se presenta en el esquema de reacción de la Figura 1. Por esta ruta, además se lograría valorizar un recurso de origen renovable como el GLY proveniente de la industria del biodiesel.

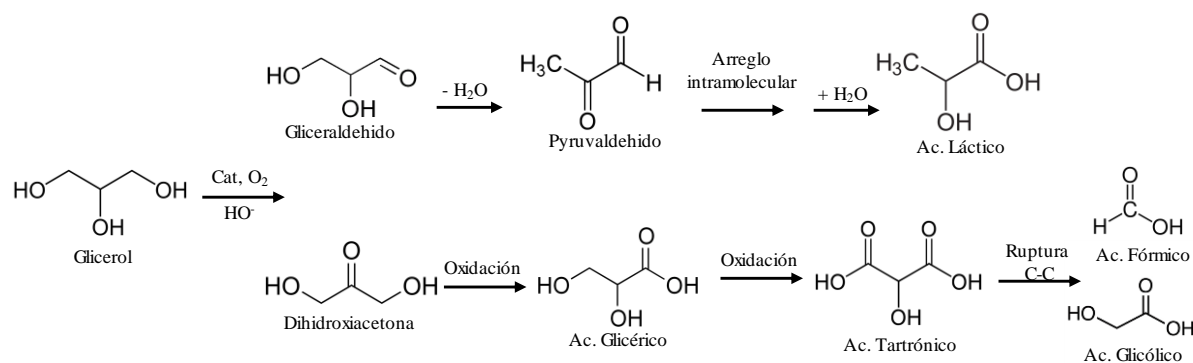


Figura 1. Esquema propuesto para la oxidación catalítica de glicerol en fase acuosa alcalina.

Se ha reportado el uso de diversos catalizadores sólidos como posibles alternativas para obtener una alta selectividad hacia LA mediante la oxidación de GLY. Algunos ejemplos de los catalizadores soportados propuestos en trabajos previos son: Pt/C, Pd/C, CuO/ZrO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub> y Pt/CeO<sub>2</sub> [4-6]. Algunos autores observaron un aumento gradual de la conversión de GLY con el aumento de la carga metálica sobre el soporte. Observaron que a medida que la carga metálica sobre el soporte se incrementa, la conversión de GLY aumenta mientras que la selectividad hacia LA disminuye. La presencia de un álcali en el medio de reacción es un factor crucial en la oxidación del GLY para obtener LA y otros posibles subproductos. Se han reportado los efectos de diferentes hidróxidos de metales alcalinos (LiOH, KOH, NaOH) y metales alcalinotérreos [Ba(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>] sobre la oxidación de GLY, concluyéndose que los hidróxidos de metales alcalinos fueron más efectivos que los hidróxidos de metales alcalinotérreos [7-9].

El objetivo de este trabajo es obtener LA utilizando como materia prima un subproducto de muy bajo valor proveniente de la producción de biodiesel: el GLY. La oxidación de GLY se realizó en medio acuoso alcalino empleando catálisis heterogénea y O<sub>2</sub> gaseoso como sustancia oxidante.

## Experimental

### *Preparación y caracterización de catalizadores.*

Los precursores catalíticos de Cu/CeO<sub>2</sub>, Pd/CeO<sub>2</sub>, Au/CeO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> se prepararon por el método de precipitación-deposición a 65 °C. Se utilizó como soporte CeO<sub>2</sub> comercial (Rhodia HSA5, 220 m<sup>2</sup>/g) calcinada en aire a 600°C (4 h) y TiO<sub>2</sub> comercial (Degussa P-25, 50 m<sup>2</sup>/g). Los precursores metálicos empleados fueron Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (Merck), HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99,99%) y PdCl<sub>2</sub> (Johnson Matthey, 99,9%). La cantidad de precursor utilizado fue la necesaria para lograr un contenido metálico final en el catalizador del 2% en peso para Pd y Au y del 8% para Cu. Las muestras obtenidas por precipitación-deposición se secaron durante 12 h a 100 °C, y luego se calcinaron en aire a 500 °C por 2 h. Previo a la reacción, el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> fue reducido a 120°C en flujo de H<sub>2</sub> pasante durante 1 hora. El contenido metálico de las muestras calcinadas se determinó por espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) utilizando un equipo OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer. Se tomaron micrografías de transmisión electrónica (TEM) y de transmisión electrónica por barrido de fondo oscuro y alto ángulo anular (HAADF-STEM) utilizando un microscopio Tecnai G2-F30.

### *Oxidación de glicerol (GLY).*

La oxidación del GLY se llevó a cabo en fase acuosa a una presión de O<sub>2</sub> de 5 bar, en un reactor de acero inoxidable recubierto de Teflón, de 500 mL de capacidad, discontinuo, calefaccionado y provisto de agitación mecánica. En todos los experimentos, el reactor se cargó con 150 mL de H<sub>2</sub>O, junto con la cantidad de GLY e NaOH para lograr una relación molar álcali/reactivo de 4. El sistema se agitó a 1000 rpm y la temperatura de reacción se incrementó a 100°C. Las concentraciones iniciales de GLY (C<sup>0</sup>) empleadas fueron 0,05, 0,1 y 0,2 mol/L. Periódicamente, se tomaron muestras líquidas del reactor (volumen total extraído menor al 5% del total) para su análisis mediante cromatografía líquida de alta performance (HPLC Shimadzu 21200) utilizando una columna Aminex HPX-87H, fase móvil de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mM (0,6 mL/min) y detector UV a 190 nm.

## Resultados y discusión

Los catalizadores preparados fueron analizados por ICP para determinar el contenido metálico de los mismos. Para el caso en el que se utilizó CeO<sub>2</sub> como soporte los contenidos metálicos (% p/p) determinados son: Cu = 8,7%, Pd = 1,7 % y Au = 2,1%, mientras que para el Au/TiO<sub>2</sub> fue de 2,0%.

En la Figura 2 se presenta una micrografía de campo oscuro obtenida para la muestra de Au/TiO<sub>2</sub>. Debido a la diferencia de pesos atómicos del Au y del Ti las imágenes para estas muestras presentan una clara diferencia de contraste. Esto permite diferenciar claramente las partículas de TiO<sub>2</sub>, más oscuras y con tamaños del orden de los 50 nm, de las nanopartículas de Au que aparecen como “puntos” más brillantes. Para corroborar esta afirmación, se empleó EDS que permite obtener un espectro de emisión de las zonas analizadas. De esta manera, se verificó que los puntos brillantes de la micrografía dieron espectros con las señales características de los átomos de Au (punto 1- Figura 2), mientras que

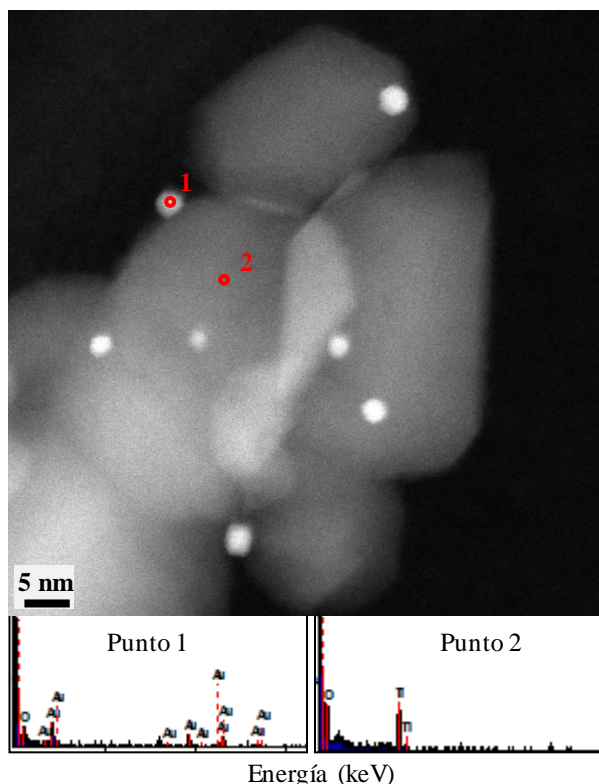


Figura 2. Micrografía STEM-HAADF de la muestra Au/TiO<sub>2</sub> y espectros EDS en los puntos 1 y 2

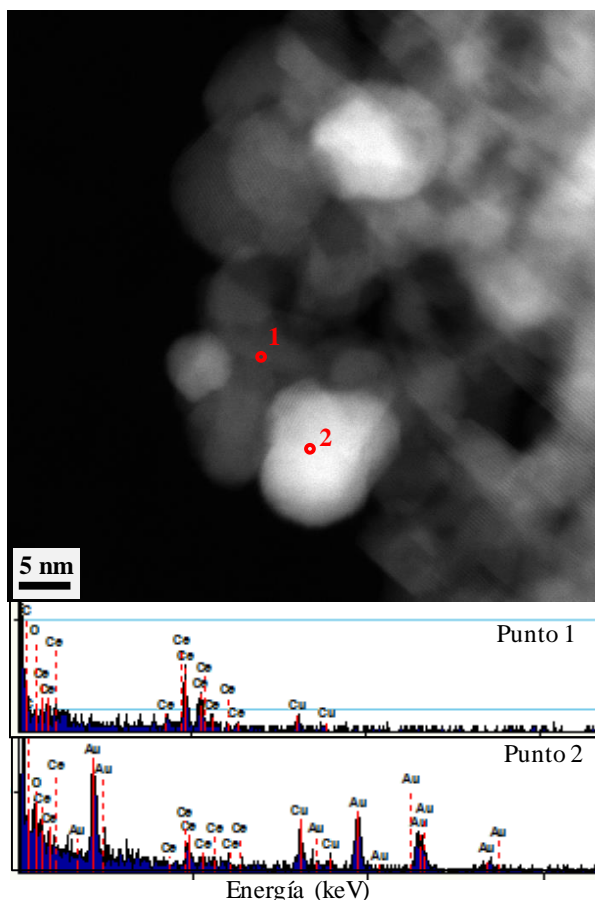


Figura 4. Micrografía STEM-HAADF de la muestra Au/CeO<sub>2</sub> y espectros EDS en los puntos 1 y 2

las partículas más grandes corresponden principalmente al soporte TiO<sub>2</sub> (punto 2-Figura 2). Al realizar un conteo de aproximadamente 100 partículas de Au de diferentes micrografías y realizar la distribución de tamaños (no mostrado en este trabajo), se obtuvo una distribución bimodal con tamaño promedio de  $3,8 \pm 1,4$  nm.

Se realizó el análisis por HAADF-STEM de la muestra de Au/CeO<sub>2</sub> y en la Figura 3 se presenta una micrografía típica de las obtenidas para esta muestra. En este caso la diferencia entre los pesos atómicos del Au y del Ce no es tan marcada y esto se evidencia en el menor contraste de las fotos. No obstante, se puede diferenciar las nanopartículas de Au de aquellas que corresponden a la CeO<sub>2</sub> utilizada como soporte. Al tomar espectros EDS en diferentes puntos de la muestra, se verifica que las partes más brillantes corresponden a las nanopartículas de Au mientras que el “fondo gris” está constituido por las nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. En esta muestra, la distribución de tamaños de partículas de Au (resultado no presentado) arrojó un tamaño medio de  $6,1 \pm 1,8$  nm.

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de actividad catalítica para los cuatro catalizadores con C<sup>0</sup> = 0,2 mol/L, en la que se comparan las selectividades a los productos principales observados: LA y ácido glicérico (GLA). Los otros productos detectados en menor concentración fueron: ácido fórmico (FA) y ácido oxálico (OA), este último formado

por oxidación del ácido glicólico. El gliceraldehído (GA) y piruváldo (PIRU), en general, fueron detectados en muy bajas concentraciones, en el límite de detección, o no fueron detectados. Esto es porque en las condiciones de reacción fuertemente alcalinas empleadas, el GA y el PIRU se transforman muy rápidamente en LA (Figura 1). Cuando la conversión de GLY fue del 20% el patrón de selectividad hacia LA fue el siguiente: Pd/CeO<sub>2</sub> > Au/TiO<sub>2</sub> ≈ Cu/CeO<sub>2</sub> > Au/CeO<sub>2</sub>. Se puede ver que los valores de selectividad a LA y GLA para los catalizadores Cu/CeO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> se mantienen relativamente

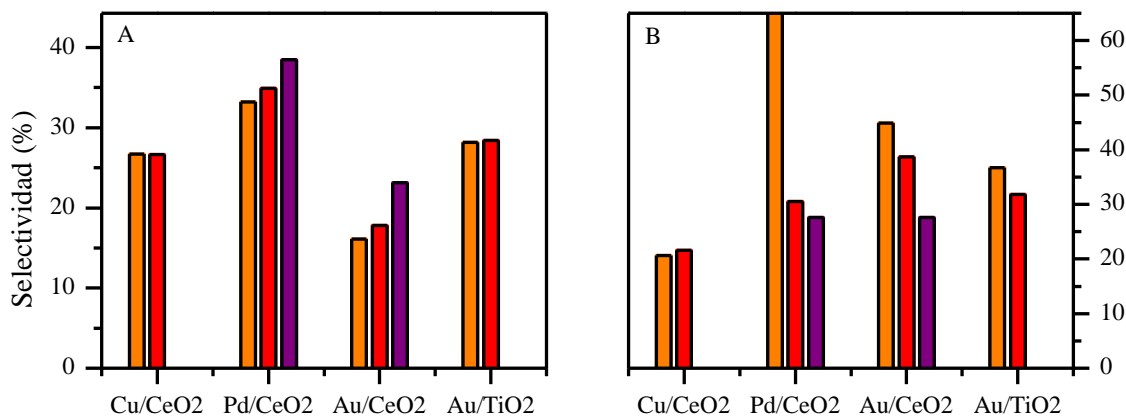


Figura 3. Selectividad hacia LA (A) y GLA (B) con los catalizadores ensayados en la oxidación de GLY. T = 100 °C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, C<sup>0</sup> = 0,2 M. ■ Conversión 10%, ■ Conversión 20%, ■ Conversión 50%

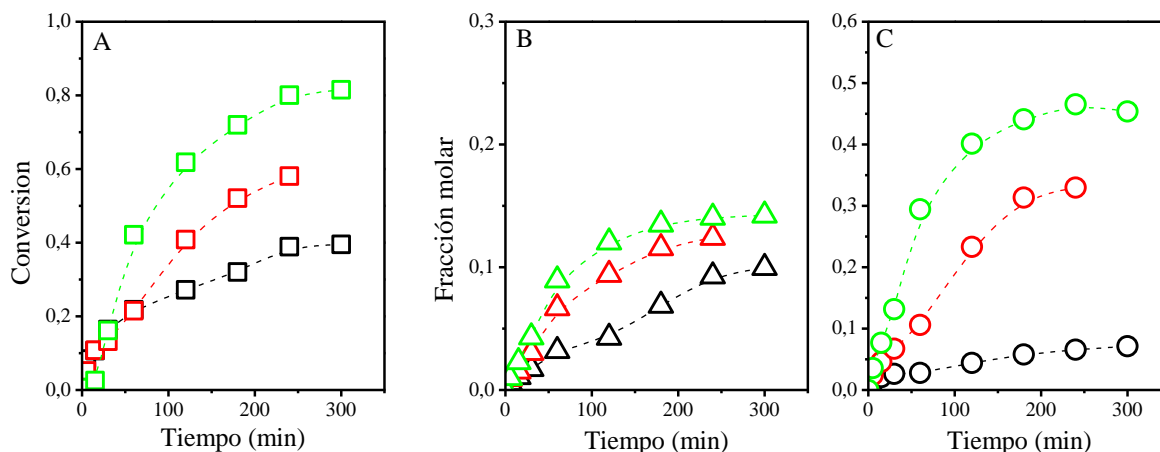


Figura 5. Conversión de GLY (A) y fracciones molares en LA (B) y GLA (C) para el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub>. T = 100° C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, concentración inicial de GLY: -- 0,05, -- 0,1 y -- 0,2 mol/L

constantes y con ninguno se alcanzó una conversión de GLY del 50% en el período de reacción estudiado. En cambio, con Pd/CeO<sub>2</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> si se pudieron alcanzar conversiones mayores al 50%. A los mismos niveles de conversión, el Pd/CeO<sub>2</sub> siempre tiene una selectividad hacia LA (Figura 4-A) mayor que la del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>. Aunque la tendencia de la selectividad hacia LA para Pd/CeO<sub>2</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> va en aumento con el incremento de la conversión, para el Au/CeO<sub>2</sub> este aumento va acompañado de una disminución sostenida en la selectividad a GLA que disminuye de 45% a 28% mientras que para Pd/CeO<sub>2</sub> cae abruptamente de 66% a 31% (Figura 4-B). Además, hay que remarcar que el Pd/CeO<sub>2</sub> va perdiendo actividad con el transcurso de la reacción.

En la Figura 5 se presentan las evoluciones de la conversión y fracciones molares en LA y GLA obtenidas con el catalizador Pd/CeO<sub>2</sub> para diferentes C<sup>0</sup> de GLY. Se ve que al disminuir la C<sup>0</sup> de GLY, aumenta el nivel de conversión alcanzado durante cada corrida, pero en ningún caso se alcanza a convertir el 100% del reactivo: el máximo nivel de conversión alcanzando fue sólo de 80% cuando C<sup>0</sup>=0,05 mol/L, para luego mantenerse constante. Es muy probable que, por las condiciones de reacción, esta desactivación se deba a la oxidación superficial de la fase metálica activa de Pd [10]. En la figura 5-B se ve como la fracción molar de LA aumenta levemente a medida que C<sup>0</sup> disminuye, alcanzando un valor de 0,15 para la menor C<sup>0</sup>. En cambio, se observó un aumento importante de la fracción molar de GLA (Figura 5-C) con la disminución de C<sup>0</sup> alcanzando un valor de 0,45 para C<sup>0</sup> = 0,05 mol/L. Es decir, con este catalizador se pueden obtener altas relaciones LA/GLA solo cuando se trabaja con altas C<sup>0</sup> de

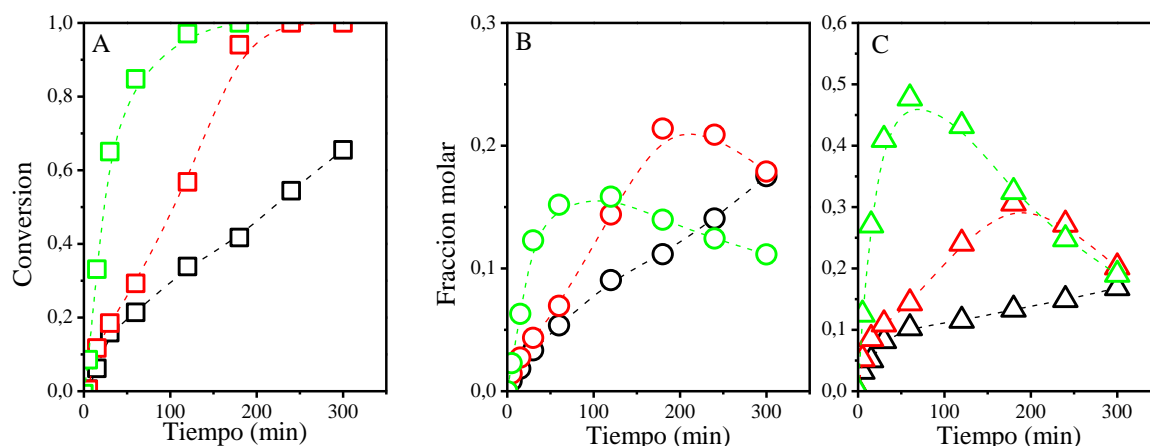
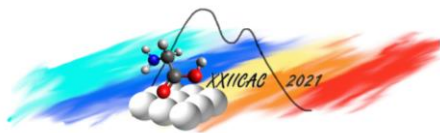


Figura 6. Conversión de GLY (A) y fracciones molares en LA (B) y GLA (C) para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>. T = 100° C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 bar, concentración inicial de GLY: -- 0,05, -- 0,1 y -- 0,2 mol/L



GLY, con las que al mismo tiempo se alcanzan bajas conversiones de este. En síntesis, este catalizador, Pd/CeO<sub>2</sub>, presenta baja selectividad a LA y es poco estable en las condiciones de reacción.

Si ahora analizamos el comportamiento del catalizador Au/CeO<sub>2</sub>, Figura 6, vemos claramente que este catalizador, en las mismas condiciones, es mucho más activo que Pd/CeO<sub>2</sub>, alcanzando 100% de conversión entre 2 y 4 h para C<sup>0</sup> igual a 0,05 y 0,1 mol/L, respectivamente. Para C<sup>0</sup> igual a 0,2 mol/L no se alcanzó el 100% de conversión en las 5 h de reacción, pero la evolución de la misma indica que podría alcanzarse conversión total en un tiempo mayor a 6 h. Al analizar las evoluciones de la fracción molar de LA y GLA con el tiempo (Figura 6-B y C), para C<sup>0</sup> igual a 0,05 y 0,1 mol/L se observa un máximo de concentración al mismo tiempo que se alcanza el 100% de conversión de GLY. Esto indica que LA y GLA son productos intermediarios (Figura 1), y también muestra que cuando el GLY se consumió completamente, quedan sitios activos libres para la oxidación posterior de LA y GLA hacia productos de oxidación más profunda (OA y FA, resultados no presentados). Además, el máximo de concentración en LA es mayor a medida que C<sup>0</sup> de GLY se incrementa, mientras que el máximo de concentración de GLA es menor. Esto es, la selectividad a LA con el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> aumenta a medida que se incrementa C<sup>0</sup> de GLY, indicando que a mayor C<sup>0</sup> de GLY se ve favorecida la ruta de reacción superior del esquema de reacción de Figura 1, que es la que produce LA, y se desfavorece la inferior, que es la que lleva a la formación de GLY.

## Conclusiones

Para los dos catalizadores más activos, Pd(2%)/CeO<sub>2</sub> y Au(2%)/CeO<sub>2</sub>, se observó que un aumento de la concentración inicial de glicerol lleva a alcanzar mayores selectividades en ácido láctico. En las condiciones de reacción fuertemente alcalinas y oxidativas usadas en este trabajo, el catalizador de Au/CeO<sub>2</sub> resultó más activo y estable que el de Pd/CeO<sub>2</sub>, dando mayores conversiones de glicerol y concentraciones de ácido láctico más altas en la mezcla de reacción.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), a CONICET y la ANPCyT por el apoyo financiero dado para la realización de este trabajo. También agradecemos al LMA-INA de la Universidad de Zaragoza, España, por los análisis de microscopía electrónica.

## Referencias

- [1] F. Aeschelmann, M. Carus en *Biobased Building Blocks and Polymers in the World: Capacities, Production, and Applications—Status Quo and Trends Towards 2020*; Nova-Institute (2015).
- [2] H. Cox, R. Krock en *Plastics Market Watch*, The Plastics Industry Trade Association (2016).
- [3] R. L. Reddy, V.S. Reddy, G.A. Gupta; *Int. J. of Emerging Technology and Advanced Engineering* 3(5) (2013) 82-89.
- [4] C. Zhang, T. Wang, X. Liu, Y. Ding; *Chinese J Cat.* 37(4) (2016) 502-509
- [5] F. L. Marques, A. C. Oliveira, J. M. Filho, E. Rodríguez-Castellón, C. L. Cavalcante, R. S. Vieira; *Fuel Proces. Tech.* 138 (2015) 228-235
- [6] K.T. Li, J.Y. Li, H.H. Li; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.029>.
- [7] J. Ftouni, N. Villandier, F. Auneau, M. Besson, L. Djakovitch, C. Pinel; *Cat. Today* 257 (2015) 267-273
- [8] C.M. Olmos, L.E. Chinchilla, E.G. Rodrigues, J.J. Delgado, A.B. Hungría, G. Blanco, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.J. Calvino, X. Chen; *App Cat B: Environmental* 197 (2016) 222-235
- [9] Z. Shen, F. Jin, Y. Zhang, B. Wu, A. Kishita, K. Tohji, H. Kishida; *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(19) (2009) 8920-8925
- [10] C.I. Meyer, S.A. Regenhardt, J.Zelin, A.J. Marchi, T.F. Garetto; *Top. in Catal.* 59 (2016) 168-177.